

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(11)Publication number : **55-018245**(43)Date of publication of application : **08.02.1980**

(51)Int.Cl.

**B01J 27/02****B01D 53/36**(21)Application number : **53-090978**

(71)Applicant :

**UBE IND LTD***UBE KOSAN*(22)Date of filing : **27.07.1978**

(72)Inventor :

**UMEMURA YOSHIO****KITO RYOZO****ITO SHIGERU****ARIMA YASUTAKA****ITO KOSUKE****FUKUI HIDEAKI****(54) NOX CLEANING CATALYST****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** A highly durable NOx cleaning catalyst resistant to water and sulfur oxide is provided by using water-insoluble vanadyl sulfate and titanium dioxide.

**CONSTITUTION:** Pentavalent vanadium compound such as ammonium metavanadate, vanadium pentaoxide is mixed with ammonium sulfate and titanium oxide in the presence of water and then dried. Alternatively titanium oxide is impregnated with vanadium compound and ammonium sulfate and then dried. The dried product is fired at 250 to 400°C in an atmosphere containing either single sulfur oxide or a mixture of sulfur oxide and ammonia. This results in a water insoluble product consisting of vanadyl sulfate and titanium dioxide. The resultant product is used as NOx cleaning catalyst, providing excellent resistivity to water and sulfur oxide, long period durability, and low temperature activity. As a further advantage, the catalyst can be easily regenerated by washing with water.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

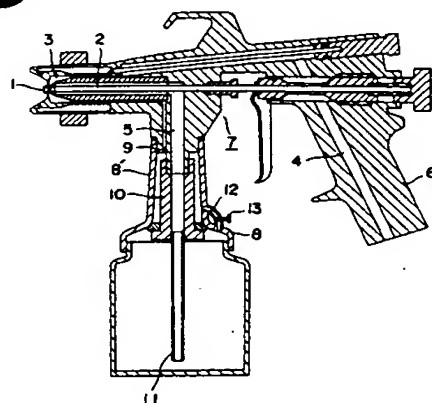
Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**(54) COATING GUN**

(11) 55-18243 (A) (43) 8.2.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-90926 (22) 27.7.1978  
 (71) NIPPON DEBIRUBISU K.K. (72) JIEE KIITEINGU TEE  
 (51) Int. Cl. B05B7/02

**PURPOSE:** For highly viscous painting material to be easily applied by use of a coating gun, a two-way switching cock is provided to a bypass route of air flow between a paint bottle and its neck so that compressed air is applied to paint in the paint bottle.

**CONSTITUTION:** When the paint cup 8 is attached to the coating gun body 7, the top end opening of the paint suck pipe 11 is connected to the paint nozzle 1 through the bypass paint route 5, and the neck of the cup 8 is connected to the air nozzle 13 through the route 9 and the air route 4. A two-way switching cock 13 is provided to the air route 12 between the neck and the body of the cup 8. When the air route 4 is joined to compressed air source and the cock 13 is set to the second position, the air route 12 is open to the atmosphere and the gun works in conventional way. If the cock 13 is set to the first position, the air route 12 connects to the bypass route 9 and the cup body 8 through the cock 13. This causes compressed air to be applied on paint in the cup 8, facilitating the coating of even the highest viscous painting material.

**(54) HOLLOW THREAD FOR SEPARATION AND METHOD THEREFOR**

(11) 55-18244 (A) (43) 8.2.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-90935 (22) 27.7.1978  
 (71) ASAHI KASEI KOGYO K.K. (72) ICHIROU NAGOYA(1)  
 (51) Int. Cl. B01D13/00, D01D5/24

**PURPOSE:** A highly repeatable, good performance separation means for mixed solution is provided by using hollow threads having layer consisting of porous internal surface and wall material; and liquid impermeable outer surface.

**CONSTITUTION:** Hollow thread consists of internal surface and wall material having porous layers 2, and outer layer 1 that prevents liquid from passing. Solution containing materials to be separated is fed from one opening end of such hollow threads and discharged from the other end of the thread, thereby allowing each component to be separated each other. As raw materials for such hollow thread, synthetic, semi-synthetic or natural high polymer are used effectively, the inner diameter preferably being 10 to 100 microns. The threads can be prepared by initially using common process of making hollow thread suited to ultrafiltration, the surface of which is then applied with polymer solution of same of different kinds so that uniform and dense layer is formed on the surface.

**(54) NO<sub>x</sub> CLEANING CATALYST**

(11) 55-18245 (A) (43) 8.2.1980 (19) JP  
 (21) Appl. No. 53-90978 (22) 27.7.1978  
 (71) UBE KOSAN K.K. (72) YOSHIO UMEMURA(5)  
 (51) Int. Cl. B01J27/02, B01D53/36

**PURPOSE:** A highly durable NO<sub>x</sub> cleaning catalyst resistant to water and sulfur oxide is provided by using water-insoluble vanadyl sulfate and titanium dioxide.

**CONSTITUTION:** Pentavalent vanadium compound such as ammonium metavanadate, vanadium pentoxide is mixed with ammonium sulfate and titanium oxide in the presence of water and then dried. Alternatively titanium oxide is impregnated with vanadium compound and ammonium sulfate and then dried. The dried product is fired at 250 to 400°C in an atmosphere containing either single sulfur oxide or a mixture of sulfur oxide and ammonia. This results in a water insoluble product consisting of vanadyl sulfate and titanium dioxide. The resultant product is used as NO<sub>x</sub> cleaning catalyst, providing excellent resistivity to water and sulfur oxide, long period durability, and low temperature activity. As a further advantage, the catalyst can be easily regenerated by washing with water.

**NOx CLEANING CATALYST**

Patent Number: JP55018245  
Publication date: 1980-02-08  
Inventor(s): UMEMURA YOSHIO; others: 05  
Applicant(s):: UBE IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP55018245  
Application Number: JP19780090978 19780727  
Priority Number(s):  
IPC Classification: B01J27/02 ; B01D53/36  
EC Classification:  
Equivalents: JP1092480C, JP56030067B

**Abstract**

**PURPOSE:** A highly durable NOx cleaning catalyst resistant to water and sulfur oxide is provided by using water-insoluble vanadyl sulfate and titanium dioxide.

**CONSTITUTION:** Pentavalent vanadium compound such as ammonium metavanadate, vanadium pentaoxide is mixed with ammonium sulfate and titanium oxide in the presence of water and then dried. Alternatively titanium oxide is impregnated with vanadium compound and ammonium sulfate and then dried. The dried product is fired at 250 to 400 deg.C in an atmosphere containing either single sulfur oxide or a mixture of sulfur oxide and ammonia. This results in a water insoluble product consisting of vanadyl sulfate and titanium dioxide. The resultant product is used as NOx cleaning catalyst, providing excellent resistivity to water and sulfur oxide, long period durability, and low temperature activity. As a further advantage, the catalyst can be easily regenerated by washing with water.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—18245

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 01 J 27/02  
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7059—4G  
6675—4D

⑭ 公開 昭和55年(1980)2月8日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 窒素酸化物浄化用触媒

⑯ 特 願 昭53—90978

⑰ 出 願 昭53(1978)7月27日

⑱ 発 明 者 梅村純郎

宇部市大字小串1978番地の5字  
部興産株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 鬼頭良造

宇部市大字小串1978番地の5字  
部興産株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 伊藤茂

宇部市大字小串1978番地の5字

部興産株式会社中央研究所内

㉑ 発 明 者 有馬安孝

宇部市大字小串1978番地の5字  
部興産株式会社中央研究所内

㉒ 発 明 者 伊藤幸助

宇部市大字小串1978番地の5字  
部興産株式会社中央研究所内

㉓ 発 明 者 福井秀明

宇部市大字小串1978番地の5字  
部興産株式会社中央研究所内

㉔ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市西本町1丁目12番32号

明 細 書

1. 発明の名称

窒素酸化物浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

(1) 水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ -VOSO<sub>4</sub>) と二酸化チタンとからなる窒素酸化物浄化用触媒。

(2) 水の存在下で、バナジウム化合物、硫酸のアンモニウム塩および二酸化チタンを混合した後、または前記バナジウム化合物および硫酸のアンモニウム塩を二酸化チタンに含浸させた後、乾燥し、次いで硫酸化物または硫酸化物とアンモニアを含む雰囲気下で250～400℃で焼成した水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ -VOSO<sub>4</sub>) と二酸化チタンとからなる特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物浄化用触媒。

(3) 水の存在下で、5価のバナジウム化合物に還元性物質を加えてバナジウムを5価より小さい原子価に還元したバナジウム化合物、硫酸のアンモニウム塩および二酸化チタンを混合した後、または前記還元したバナジウム化合物、硫酸のアン

モニウム塩を二酸化チタンに含浸させた後、乾燥し、硫酸化物または硫酸化物とアンモニアを含む雰囲気下で250～400℃の温度で焼成した水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ -VOSO<sub>4</sub>) と二酸化チタンとからなる特許請求の範囲第1項記載の窒素酸化物浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

この発明は、二酸化チタンと水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ -VOSO<sub>4</sub>) とからなる窒素酸化物 (NOx) 浄化用触媒に関するものであり、特に耐水性、耐久性、耐硫酸化物 (SOx) 性、SO<sub>2</sub> 酸化能、低温活性などが改良されたNOx浄化用触媒に関するものである。

従来、ボイラー、発電所、製鉄所、焼却炉などをはじめ、各種の化学装置や工場などから排出される一酸化窒素 (NO)、二酸化窒素 (NO<sub>2</sub>) などのNOx、さらにはNOxとともに二酸化硫黄 (SO<sub>2</sub>)、三酸化硫黄 (SO<sub>3</sub>) などのSOxを含む排ガス中のNOxを、アンモニアのような還元性物質を使用して触媒の存在下に還元して淨

化する方法はすでに多数知られており、その際に使用する触媒も、例えば特開昭49-122473号公報、特開昭50-6591号公報、特開昭50-159867号公報、特開昭50-128680号公報、特開昭51-21567号公報、特開昭51-22691号公報、特開昭51-103869号公報などに記載されている触媒をはじめ、その他多数の触媒が知られている。

前記公開特許公報には、バナジウムの酸化物やバナジウムの硫酸塩などをアルミナの如き担体に担持させた触媒が記載されている。

しかしながらバナジウムの酸化物を含んだ触媒またはバナジウムの酸化物が使用中に生成するような触媒は、 $\text{SO}_2$ の酸化活性が大きく、 $\text{NO}_x$ とともに $\text{SO}_x$ を含有する排ガスの浄化に適用した場合、触媒上に $\text{SO}_2$ が多量生成し、これが添加した還元性物質のアンモニアと反応して触媒表面に酸性硫酸アンモニウムのような硫酸のアンモニウム塩が蓄積したり、硫酸のアンモニウム塩が煙道や熱交換器などに付着堆積したりして、触媒の

劣化、装置の腐蝕など生じ、運転上種々のトラブルをひきおこすだけでなく、また使用時間の経過とともに活性が低下してしまい耐久性に問題がある。

またバナジウムの硫酸塩、例えば硫酸バナジルを含んだ従来公知の触媒は、排ガス中のダストなどの付着により汚染され、活性の低下した触媒を水洗により再生しようとした場合や、運転中に触媒に水分が付着したり水がかかった場合などに活性成分が溶出したり、触媒強度が低下して触媒が崩壊したりする難点のほかに、 $\text{SO}_2$ の酸化活性もかなりあり、また触媒活性、耐久性などにおいても十分に満足できないという難点がある。

またバナジウムの酸化物やバナジウムの硫酸塩などをアルミナに担持させた触媒では、前記難点のほかに、排ガス中の $\text{SO}_x$ によって、アルミナが硫酸塩化して触媒が被毒され、耐久性、触媒活性などが低下し、実用的でないという難点がある。

また前記公開特許公報、例えば特開昭49-122473号公報、特開昭50-128680

号公報、特開昭50-159867号公報などには、バナジウムとともにチタンを触媒成分または担体として使用することについての記載があるが、前記バナジウムの酸化物やバナジウムの硫酸塩を含んだ触媒の難点は未解決のまま改善されない。

この発明者らは、排ガス中の $\text{NO}_x$ をアンモニアのような還元性物質を使用して触媒の存在下に還元して浄化する際に使用する触媒の前記難点を解消することができ、また(1)排ガス中に $\text{SO}_2$ が含まれていても $\text{SO}_2$ を $\text{SO}_3$ に酸化する能力が小さく、(2)耐 $\text{SO}_x$ 性にすぐれ、長時間安定した活性を維持することができ、(3)排ガス中のダストで汚染された触媒を再生するために水洗しても、また使用中に水がかかったりしても触媒成分が溶出したり、触媒が崩壊したりすることがなく、(4)250℃前後の低温でも高い触媒活性を示す $\text{NO}_x$ 浄化用触媒を開発することを目的として鋭意研究を行った。

その結果、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫酸塩、二酸化チタンなどは、前記公開特許公報

の記載からも $\text{NO}_x$ 浄化用触媒の触媒成分または担体として公知ではあるが、意外にも、水の存在下で、バナジウム化合物、好ましくはメタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸、五酸化バナジウムなどの5価のバナジウム化合物にシュウ酸、酒石酸、クエン酸などの如き還元性物質を加えてバナジウムの原子価を5価より小さい原子価に還元したバナジウム化合物、硫酸アンモニウムの如き硫酸のアンモニウム塩および二酸化チタンを混合した後、または前記バナジウム化合物および硫酸のアンモニウム塩を二酸化チタンに含浸させた後、乾燥し、硫酸化物または硫酸化物とアンモニアを含む雰囲気下で250～400℃の温度で焼成したものによって前記したこの発明の目的を達成できることを発見し、さらにこの焼成したものをX線回折スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルによって分析、同定したところ、バナジウムは水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )に変化しており、またこの焼成物は水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )と二酸化チタンとから

なることを知り、この発明に到った。

この発明は、水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ - $\text{VOSO}_4$ ) と二酸化チタンとからなる窒素酸化物浄化用触媒に関するものである。

この発明者らの研究によると、従来  $\text{NO}_x$  浄化用触媒の調製法として公知の方法で調製した (1) 五酸化バナジウムと二酸化チタンやアルミナとからなる触媒、(2) 水溶性の硫酸バナジル ( $\alpha$ - $\text{VOSO}_4$ ) と二酸化チタンやアルミナとからなる触媒、および (3) 他の金属硫酸塩、例えば硫酸銅、硫酸鉄などと二酸化チタンやアルミナとからなる触媒をはじめ、(4) たゞ硫酸バナジルとしてあらかじめ調製した水に不溶性の硫酸バナジルとアルミナとからなる触媒などでは、いずれもこの発明の前記目的を達成できないことからみて、この発明の触媒によって達成される  $\text{NO}_x$  浄化用触媒としてのすぐれた性質は、水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ - $\text{VOSO}_4$ ) と二酸化チタンとの特異な相乗作用によるものと考えられる。なお、前記したように、従来硫酸バナジルや二酸化チタンを  $\text{NO}_x$  浄化用触

特開 昭55-18245(3)

媒の触媒成分または担体として使用することは知られていたが、水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ - $\text{VOSO}_4$ ) を使用することについては勿論、水に不溶性の硫酸バナジルと二酸化チタンとからなる触媒が  $\text{NO}_x$  浄化用触媒として前記目的を達成できることは、前記公開特許公報には何の記載も示唆もなく、また前記公報、例えば特開昭51-103869号公報、第3ページ、左欄、第20行～同ページ、右欄、第6行の触媒調製時に焼成する必要はなく、活性成分も水洗によって容易に分離できるとの記載、特開昭50-159867号公報、第4ページの実施例1、硫酸バナジルの10%水溶液に、粒状のアルミナを浸漬、乾燥後、空气中で400℃で3時間焼成して触媒を調製したとの記載などからみて、従来公知の触媒で使用されている硫酸バナジルは、いずれも水溶性の硫酸バナジル ( $\alpha$ - $\text{VOSO}_4$ ) であると思われる。

この発明の  $\text{NO}_x$  浄化用触媒の1成分である水に不溶性の硫酸バナジル ( $\beta$ - $\text{VOSO}_4$ ) それ自体は青みがかった緑色をしており、X線回折像は、

ASTM19-1400の記載と一致し、赤外線吸収スペクトルによると  $\alpha$ - $\text{VOSO}_4$  では見られない940、510  $\text{cm}^{-1}$  に特徴的な吸収ピークがみられる。

この発明の触媒は、特に耐水性、耐久性、耐  $\text{SO}_x$  性、低温活性などがすぐれており、 $\text{SO}_2$  を  $\text{SO}_3$  に酸化する能力もほとんどなく、吸水性もないので、ダストや  $\text{SO}_x$  を含有する排ガスに適用しても、250℃前後の低温で長期間高い  $\text{NO}_x$  浄化率を示し、たとえダストで汚染されても水洗によって容易に触媒を再生できるという大きな特長を有している。

この発明の触媒は、前記した調製法、すなわち、水の存在下で、バナジウム化合物、好ましくは5価のバナジウム化合物に還元性物質を加えてバナジウムの原子価を5価より小さい原子価に還元したバナジウム化合物とバナジウム1原子に対して硫酸が1.5～2原子になる量の硫酸のアモニウム塩と二酸化チタンとを混合した後(混合法)、または前記バナジウム化合物および硫酸のアモ

ニウム塩を二酸化チタンに含浸させた後(含浸法)、乾燥し、次いで硫酸酸化物または硫酸酸化物とアンモニアを含む雰囲気下で250～400℃で1～60時間、特に300～390℃で5～50時間焼成することによって調製できる。

触媒調製の出発原料として使用する5価のバナジウム化合物としては、メタバナジン酸アンモニウム、メタバナジン酸、五酸化バナジウムなどを挙げることができ、その他バナジウム化合物として、二酸化バナジウム、三酸化バナジウム、水溶性の硫酸バナジル、シュウ酸バナジルなども使用できる。なかでもメタバナジン酸アンモニウムを出発原料として使用したものが触媒効果の再現性が最もすぐれている。また前記還元性物質としては、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などの有機カルボン酸を挙げることができ、なかでもシュウ酸が好適である。また前記硫酸のアモニウム塩としては、酸性硫酸アンモニウム、亜硫酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、過硫酸アンモニウムなどを挙げることができ、なかでも硫酸アンモニウム

が、安価であり、また目的とした触媒を容易に、かつ確実に調製できるので好ましい。また二酸化チタンは、アナターゼ型、ルチル型のいずれでもよいが、得られた触媒の $\text{NO}_x$ 浄化率からみてアナターゼ型の方が若干よい結果が得られる。また乾燥温度は、一般には $90 \sim 150^\circ\text{C}$ が適当である。また焼成温度は、一般には前記 $250 \sim 400^\circ\text{C}$ で、好ましくは $300 \sim 390^\circ\text{C}$ がよい。焼成温度が前記温度より低いと、水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )に十分に交換されず、また高いと生成した水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )が逆に分解したりするので、焼成は前記温度範囲で行なうのが好ましい。なお焼成時間は $1 \sim 60$ 時間、好ましくは $5 \sim 50$ 時間である。また焼成時の雰囲気は、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ などの硫酸酸化物、または硫酸酸化物とアンモニアを含む雰囲気が良い。硫酸酸化物、または硫酸酸化物とアンモニアとを含む雰囲気下で焼成すると、確実にバナジウムが $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ に変化した目的とする触媒が得られる。

$\text{VO}_2\text{SO}_4$ )を調製し、これを水の存在下で二酸化チタンを混合して乾燥し、次いで硫酸酸化物または硫酸酸化物とアンモニアを含む雰囲気下で $250 \sim 400^\circ\text{C}$ で焼成する方法によっても調製できるが、この方法は水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )の調製がやかいかであり、長時間かかるという若干の難点がある。

この発明の触媒において、前記混合法で触媒を調製する場合の水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )と二酸化チタンとの重量割合は、触媒の耐久性、低温活性などからみて、一般に $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4 : \text{TiO}_2 = 1 \sim 40 : 99 \sim 60$ 、好ましくは $5 \sim 30 : 95 \sim 70$ である。また前記含浸法で調製する場合は、 $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ は $\text{TiO}_2$ に対して $0.5$ 重量%程度以上あればよい。

またこの発明の触媒において、バナジウムが水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )以外の化合物、例えば $\text{V}_2\text{O}_5$ 、水溶性の硫酸バナジル( $\alpha\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )などとして触媒中に存在すると、その存在量がふえるにしたがって、この発明の目的を

この発明の触媒において最も好ましい触媒調製法は次のとおりである。

所定量のメタバナジン酸アンモニウムを水に懸濁、溶解させ、これにシュウ酸を加えてバナジウムを還元し、バナジウム1原子に対して硫黄が $1.5 \sim 2$ 原子の量になるように硫酸アンモニウムを加え、得られた混合溶液に所定量の二酸化チタンを加えて混合するか、または二酸化チタンに前記混合溶液を含浸させた後、乾燥し、次いで硫酸酸化物または硫酸酸化物とアンモニアを含む雰囲気下で $250 \sim 400^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 390^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 60$ 時間、好ましくは $5 \sim 50$ 時間焼成して、触媒を調製する。なお、メタバナジン酸アンモニウム、シュウ酸、硫酸アンモニウムおよび二酸化チタンの混合順序はいずれでもよく、例えば水にあらかじめ二酸化チタンを加えておいても目的とする触媒が得られる。

この発明の触媒は、前記調製法以外の方法、例えば五酸化バナジウムを硫酸中で長時間煮沸してあらかじめ水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-$

達成することが困難になってくる。従って $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\alpha\text{-VO}_2\text{SO}_4$ などではできるだけ存在させない方がよく、たとえ存在していてもその量は触媒中の不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )の量に対して $5$ 重量%以下、好ましくは $3$ 重量%以下におさえる必要がある。

この発明の触媒は、前記したように、水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )と二酸化チタンとからなるものであるが、二酸化チタンの一部はごく少量であれば硫酸バリウム( $\text{BaSO}_4$ )におきかえても差支えない。しかし硫酸バリウムを加えても、特に利点はなく、 $\text{BaSO}_4$ の増加に伴なって触媒活性を示す最適温度が高くなり低温( $250^\circ\text{C}$ 前後)での活性が劣ってくる。またアルミナなどを加えると、前記したように耐 $\text{SO}_x$ 性、耐久性などが劣ってくるので、従来公知の他の触媒成分や担体などはこの発明の触媒には加えない方がよい。

この発明の触媒は、低濃度の $\text{NO}_x$ 含有排ガスに適用しても少ないアンモニアの使用量で高い



NOx 浄化率を示し、ダストや SOx をも含有する排ガス中の NOx の浄化触媒として著しく優れており、250℃前後の反応温度で、空間速度 (S.V.) 7000 hr<sup>-1</sup> 以下、好ましくは5000 hr<sup>-1</sup> 程度以下で高活性を示す。

次に実施例、比較例および参考例を示す。

各実施例および比較例において、活性試験は、触媒 3.6 ml を内径 1.7 mm のステンレス製 U 字型反応管に充填し、これを塩浴中で加熱し、所定温度 (250℃および300℃) に保持し、反応管の触媒層に、NO 300 ppm, NH<sub>3</sub> 330 ppm, SO<sub>2</sub> 70.0 ppm, H<sub>2</sub>O 10%, O<sub>2</sub> 3% および残り N<sub>2</sub> からなる混合ガス (モデルガス) を空間速度 5000 hr<sup>-1</sup> の流量で流し、30分間経過した後、反応管出口におけるガス中の NO 含有量を化学発光式 NOx 分析計で測定する方法で行ない、次式に従って NOx 浄化率 (%) を求めた。

$$\text{NOx 浄化率 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{反応管出口 NO 濃度}}{\text{反応管入口 NO 濃度}}\right) \times 100$$

の反応条件下で 250℃における触媒の寿命テストを行なった。その結果は第 2 表に示す。

またこの触媒について、触媒中のバナジウムの原子価および SO<sub>2</sub> の酸化活性を測定した結果を第 3 表に示す。なお SO<sub>2</sub> の酸化活性 (%) は次の方法で求めた。

触媒 3.6 ml を内径 1.7 mm のステンレス製 U 字型反応管に充填し、第 3 表に記載の温度に保持して、反応管に SO<sub>2</sub> 0.1%, O<sub>2</sub> 5% および残り N<sub>2</sub> からなる混合ガスを空間速度 5000 hr<sup>-1</sup> の流量で流し、反応管出口におけるガス中の SO<sub>2</sub> 濃度を SO<sub>2</sub> 分析計で測定し、次式に従って SO<sub>2</sub> の酸化活性 (%) を求めた。

$$\text{SO}_2 \text{ の酸化活性 (\%)} = \left(1 - \frac{\text{反応管出口 SO}_2 \text{ 濃度}}{\text{反応管入口 SO}_2 \text{ 濃度}}\right) \times 100$$

比較例 1

五酸化バナジウム (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) を濃硫酸中で煮沸して調製した水に不溶性の硫酸バナジル (β-VOSO<sub>4</sub>) 12g と五酸化バナジウム 8g と二酸化チタン [TiO<sub>2</sub> アナターゼ型] 180g とを少量

実施例 1

水 100 ml にメタバナジウム酸アンモニウム [(NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub>] 38.0g を加えて 80℃に加熱し、攪拌下に、シュウ酸 [(COOH)<sub>2</sub>] 57g を徐々に加えてバナジウムを還元し、このバナジウム溶液に硫酸アンモニウム [(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] 64.3g を加え、次いで二酸化チタン (TiO<sub>2</sub> アナターゼ型) 粉末 300g を加えて十分に混練し、押出機で押出せる程度にまで混練しながら乾燥して押出機で 5 mm のひも状に押し出し、空気雰囲気下で 110℃で 15 時間乾燥した後、長さ 5 mm に切断し、SO<sub>2</sub> = 0.5%, NH<sub>3</sub> = 0.2% を含む空気雰囲気下で 390℃で 20 時間焼成し、触媒を調製した。この触媒中のバナジウムは X 線回折スペクトルおよび赤外線吸収スペクトルによる同定の結果、すべて水に不溶性の硫酸バナジル (β-VOSO<sub>4</sub>) に変化していることが確認された。

この触媒による活性試験の結果は、第 1 表のとおりであった。

またこの触媒を使用して、前記活性試験と同様

の水とともに混練した後、空気雰囲気下で 110℃で 15 時間乾燥し、次いで 5 mm φ × 5 mm H のペレットに成形して触媒を調製した。

この触媒についての活性試験の結果は第 1 表のとおりで、250℃における触媒の寿命テストの結果は第 2 表のとおりであった。

また実施例 1 と同様にして測定した SO<sub>2</sub> の酸化活性 (%) と触媒中のバナジウムの原子価は第 3 表のとおりであった。

〔活性試験結果〕

第 1 表

例	触媒組成 (重量%)			NOx 浄化率 (%)	
	β-VOSO <sub>4</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	250℃	300℃
実施例 1	15	0	85	89.0	97.8
比較例 1	6	4	90	88	95.0

〔寿命テスト結果〕

第 2 表

例	NOx 浄化率 (%), (250℃)							
	1hr	10hr	50hr	100hr	200hr	300hr	500hr	1000hr
実施例 1	89	89	87	87	87	87	87	86
比較例 1	88	90	91	88	82	73	60	45

〔 $\text{SO}_2$ の酸化活性および触媒中のバナジウムの原子価〕

第 3 表

例	$\text{SO}_2$ の酸化活性(%)			触媒中のVの原子価 $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$ (重量比)
	250℃	300℃	350℃	
実施例1	0	0	1.7	0/100
比較例1	3.3	5.5	10.7	40/60

第1～3表の結果から触媒中に5価のバナジウム化合物を含んだ触媒の初期活性は、水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ )と二酸化チタンとからなるこの発明の触媒の場合と大きな差はないが、5価のバナジウム化合物を含んだ触媒は $\text{SO}_2$ の酸化活性が大きく、また100時間をこえると $\text{NO}_x$ の浄化率が急激に低下し、耐久性が劣ることがわかる。

#### 実施例2

水400mlにメタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )30gを加えて80℃に加熱し、攪拌下に、シュウ酸[( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub>]45gを徐々に加えてバナジウムを還元し、このバナジウム溶液

のひも状に押出して成形し、空気雰囲気下で110℃で乾燥後、5mmの長さの切断し、 $\text{SO}_2 = 0.1\%$ を含む空気雰囲気下で390℃で20時間焼成して触媒を調製した。

この触媒の組成は、 $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ 25重量%および $\text{TiO}_2$ 75重量%からなっていた。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

#### 実施例4

水160mlにメタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )60gを加えて80℃に加熱し、攪拌下に、シュウ酸[( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub>]90gを加えてバナジウムを還元し、このバナジウム溶液に、硫酸アンモニウム[( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$ ]101.6gを加え、次いで二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ ルチル型)473.6gを加え、十分に混合した後、押出機で5mmのひも状に押出して成形し、空気雰囲気下で110℃で乾燥した後、5mmの長さの切断し、 $\text{SO}_2 = 1.0\%$ 、 $\text{NH}_3 = 0.4\%$ を含む空気雰囲気下で380℃で20時間焼成して、 $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ 15重量%およ

特開 昭55-18245(6)

に硫酸アンモニウム[( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$ ]50.8gを加え、次いで4～6mmの球状の二酸化チタン

[ $\text{TiO}_2$ アナターゼ型]200gを加えて10分間含浸させた後、球状の二酸化チタンを取りだし、空気雰囲気下で110℃で乾燥し、次いで390℃で20時間、 $\text{SO}_2 = 0.3\%$ 、 $\text{NH}_3 = 0.1\%$ を含む空気雰囲気下で焼成して触媒を調製した。

この触媒の組成は、 $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ 1.5重量%および $\text{TiO}_2$ 98.5重量%からなっていた。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

#### 実施例5

水220mlにメタバナジン酸アンモニウム( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ )119.7gを加えて80℃に加熱し、攪拌下に、シュウ酸[( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub>]239.3gを徐々に加えてバナジウムを還元し、このバナジウム溶液に、硫酸アンモニウム[( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> $\text{SO}_4$ ]202.6gを加え、次いで二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ アナターゼ型)500gを加えて十分に混練し、押出機で押出せる程度にまで混練しながら乾燥させて5mm

の $\text{TiO}_2$ 85重量%からなる触媒を調製した。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

#### 実施例5

メタバナジン酸アンモニウムの使用量をかえたほかは、実施例1と同様の調製条件で、 $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ 5重量%および $\text{TiO}_2$ 95重量%からなる触媒を調製した。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

#### 実施例6

焼成温度および焼成時間を350℃および50時間にかえたほかは、実施例1と同様の調製条件で実施例1と同様の組成の $\beta\text{-VO}_2\text{SO}_4$ 15重量%および $\text{TiO}_2$ 85重量%からなる触媒を調製した。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

#### 実施例7

五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )を濃硫酸中で煮沸して調製した水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-$

$\text{VO}(\text{SO}_4)_3$  2.0 gと二酸化チタン( $\text{TiO}_2$  アナターゼ型) 1.80 gとを少量の水とともに十分に混練した後、空気雰囲気下で110℃で乾燥し、次いで5mmφ×5mmHのペレットに成形し、 $\text{SO}_2 = 0.5\%$ 、 $\text{NH}_3 = 0.2\%$ を含む空気雰囲気下で300℃で5時間焼成して、 $\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$  1.0重量多および $\text{TiO}_2$  9.0重量多からなる触媒を調製した。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

#### 比較例2

硫酸バナジル( $\text{VO}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 2.6.6 gと二酸化チタン( $\text{TiO}_2$  アナターゼ型) 1.80 gとを少量の水とともに十分に混練した後、空気雰囲気下で110℃で10時間乾燥し、次いで5mmφ×5mmHのペレットに成形して触媒を調製した。

この触媒の組成は、 $\alpha\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$  1.0重量多および二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ ) 9.0重量多からなり、硫酸バナジルは水溶性のまま存在していた。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

第4表

例	触媒組成(重量多)			NOx浄化率(%)	
	$\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$	$\alpha\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$	$\text{TiO}_2$	250℃	300℃
2	1.5	0	9.85	92.7	98.8
3	2.5	0	7.5	86.6	96.8
4	1.5	0	8.5	85.0	94.8
5	5	0	9.5	88.5	98.2
6	1.5	0	8.5	88.4	96.0
7	1.0	0	9.0	88.2	97.5
比較例2	0	1.0	9.0	37.6	56.0
3	9	1	9.0	70.6	82.3
4	6	4	9.0	44.9	67.6

第4表の結果からこの発明の触媒は、 $\alpha\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$ を含んだ触媒よりもはるかに触媒活性がすぐれていることがわかる。

#### 実施例8～9

触媒の活性試験の条件を、実施例7では空間速度を3000 hr<sup>-1</sup>にかえ、実施例9では混合ガスの $\text{SO}_2$ を0にかえたほかは、各実施例と同様の活性試験法で、実施例1で調製した触媒の活性試験を行った。その結果は第5表のとおりであった。

#### 比較例3

五酸化バナジウム( $\text{V}_2\text{O}_5$ )を濃硫酸中で煮沸して調製した水に不溶性の硫酸バナジル( $\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$ ) 1.8 gと硫酸バナジル( $\text{VO}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 2.6.6 gと二酸化チタン( $\text{TiO}_2$  アナターゼ型) 1.80 gとを少量の水とともに十分に混練し、空気雰囲気下で110℃で10時間乾燥し、次いで5mmφ×5mmHのペレットに成形して触媒を調製した。

この触媒の組成は、 $\alpha\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$  1重量多、 $\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$  9重量多および $\text{TiO}_2$  9.0重量多からなっていた。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

#### 比較例4

比較例3と同様の調製法で、 $\alpha\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$  4重量多、 $\beta\text{-VO}(\text{SO}_4)_3$  6重量多および $\text{TiO}_2$  9.0重量多からなる触媒を調製した。

この触媒の活性試験の結果は第4表のとおりであった。

第5表

例	NOx浄化率(%)	
	250℃	300℃
実施例8	97.1	99.9
実施例9	89.4	98.8

#### 参考例1

実施例1、実施例7、比較例2、比較例3および比較例4で調製した触媒それぞれについて、吸水率を測定した。その結果を第6表に示す。

吸水率(%)は、デシケーター中に水を入れ、水面上に中板を置き、その上に最初に重量を測定しておいた前記各例において調製した触媒を蒸発皿に入れてのせ、デシケーターの蓋をして、一週間室温で放置した後、触媒をとりだしてその重量を測定し、次式により求めた。

$$\text{吸水率}(\%) = \left( \frac{\text{1週間後の触媒重量}(\text{g})}{\text{最初の触媒重量}(\text{g})} - 1 \right) \times 100$$

第 6 表

触 媒	吸水率(%)
実施例 1	3.5
実施例 7	3.0
比較例 2	20.0
比較例 3	8.0
比較例 4	13.1

第 6 表の結果から、この発明の触媒は吸水率が小さく、 $\alpha\text{-VOSO}_4$ を含んだ触媒よりも耐水性が著しくすぐれていることがわかる。

## 参考例 2

硫酸バナジル [ $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] 26.6 g と二酸化チタン [ $\text{TiO}_2$  アナターゼ型] 180 g とを少量の水とともに十分に混練した後、空気雰囲気下で  $110^\circ\text{C}$  で 16 時間乾燥し、次いで  $5\text{ mm } \phi \times 5\text{ mm H}$  のペレットに成形した後、空気雰囲気下で  $380^\circ\text{C}$  で 4 時間焼成して触媒を調製した。

この触媒について、実施例 1 と同様にして  $\text{SO}_2$  の酸化活性(%) および触媒中のバナジウムの原子価を測定した。

特開 昭55-18245(8)

その結果、 $\text{SO}_2$  の酸化活性は、 $250^\circ\text{C} = 4.5\%$ 、 $300^\circ\text{C} = 6.8\%$ 、 $350^\circ\text{C} = 11.9\%$  で、触媒中のバナジウムの原子価は  $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4} = 8.7/1.3$  (重量比) であった。この結果からも明らかであるように、この様な調製法ではバナジウムはその大部分が 5 価のバナジウムに変化し、 $\text{SO}_2$  に対する酸化活性も大きいことがわかる。

特許出願人 宇部興産株式会社